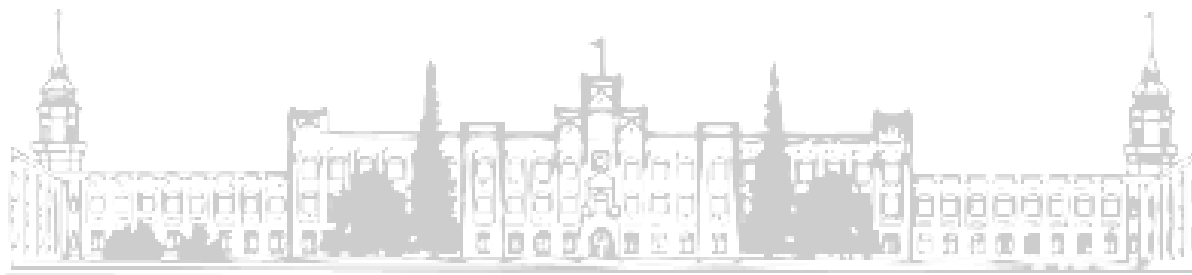


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»



# КРИСТАЛОХІМІЯ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для студентів,  
які навчаються за спеціальністю 132 «Матеріалознавство»,  
освітньою програмою «Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2020

Кристалохімія тугоплавких сполук : практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 132 «Матеріалознавство», освітньої програми «Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Л. О. Бірюкович. – Електронні текстові дані (1 файл: 0,24 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 40 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № 2 від 01.10.2020 р.)  
за поданням Вченої ради інженерно-фізичного факультету  
(протокол № 4/20 від 23.06.2020 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

# КРИСТАЛОХІМІЯ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ПРАКТИКУМ

Укладач: *Бірюкович Ліна Олегівна*, канд. техн. наук, доц.

Відповідальний редактор *Юркова Олександра Іванівна*, д-р техн. наук, проф.

Рецензент *Іващенко Є. В.*, канд. техн. наук, доц., інженерно-фізичний факультет, кафедра фізики металів

Наведено практичні роботи до кредитного модуля № 2 “Кристалохімія тугоплавких сполук” дисципліни “Матеріалознавство”, метою яких є навчити студентів застосовувати теоретичні знання основ кристалографії та кристалохімії для аналітичного опису кристалічних структур тугоплавких сполук.

Кожна із п'яти практичних робіт супроводжується теоретичними відомостями з основ кристалохімії або кристалохімії тугоплавких сполук, порядком виконання роботи та докладними прикладами виконання завдання. В кінці кожної роботи наведені питання для самоконтролю студентів, щодо засвоєння теоретичних знань.

Для студентів матеріалознавчих, металургійних та машинобудівних спеціальностей вищих технічних навчальних закладів.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
Практична робота № 1. Опис елементарної комірки кристалічної структури.....	5
Практична робота № 2. Елементи симетрії кристалічних структур.....	12
Практична робота № 3. Просторові групи симетрії кристалічних структур .....	22
Практична робота № 4. Рентгенівська густина та ретикулярна щільність кристалічних структур .....	27
Практична робота № 5. Опис кристалічних структур тугоплавких сполук .	34
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	40

## ВСТУП

Сучасна техніка потребує матеріалів, які б мали складний комплекс фізичних, хімічних, експлуатаційних та технологічних характеристик. Серед них тугоплавкі матеріали, основою яких є тугоплавкі сполуки, мають надважливе значення.

Тугоплавкі сполуки – дуже широкий клас сполук, які утворюють елементи непарних підгруп II–VII груп, VIII групи, лантаніди, актиніди, а також легкі неметали II і III періодів (B, C, N, O, P, Si, S) та Al. Властивості цих сполук визначаються особливостями електронної будови їх компонент, типом хімічного зв'язку, що виникає між ними, і, як наслідок, будовою кристалічної структури. Тому для студентів матеріалознавчих спеціальностей є обов'язковими знання з кристалохімії і вміння застосовувати їх на практиці.

Навчальний посібник «Кристалохімія тугоплавких сполук. Практикум» складається із 5 практичних робіт, метою яких є навчити студентів застосовувати теоретичні знання основ кристалохімії для аналітичного опису кристалічної структури тугоплавких сполук.

Кожна практична робота супроводжується теоретичними відомостями, порядком виконання роботи та докладними прикладами виконання завдання. В кінці кожної роботи наведені питання для самоконтролю студентів, щодо засвоєння теоретичних знань.

## Практична робота № 1

### Опис елементарної комірки кристалічної структури

*Мета роботи* – навчитися виділяти елементарну комірку в кристалічній структурі, визначати її тип, координаційні числа і координаційні багатогранники та числа структурних і формульних одиниць.

#### Теоретичні відомості

Все різноманіття кристалічних структур описується 14-ма комірками (ґратницями) Браве, які відрізняються за формою і симетрією.

Щоб виділити елементарну комірку Браве, необхідно знайти 3 найкоротші не компланарні трансляції  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , кожна з яких повинна починатись і закінчуватись на вузлах одного типу (атомах, іонах тощо). Потім перевірити, чи можна на них побудувати комірку Браве, виконуючи 3 основні умови:

- а) симетрія комірки повинна відповідати симетрії кристала;
- б) елементарна комірка повинна мати максимальну кількість прямих кутів;
- в) елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

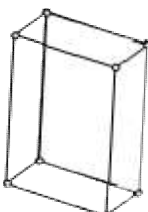
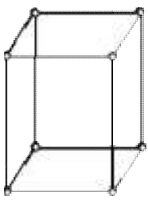
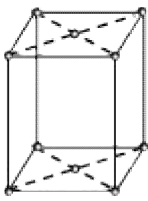
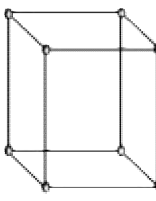
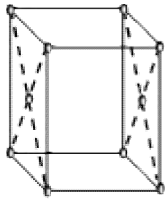
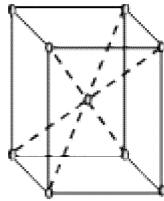
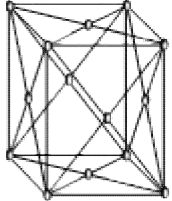
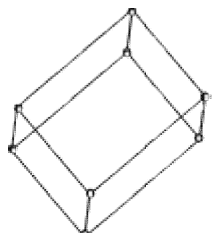
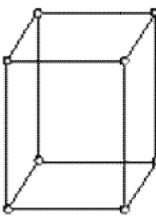
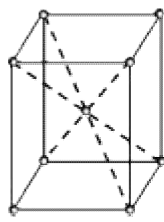
За характером взаємного розташування основних трансляцій або за розташуванням вузлів усі кристалічні ґратниці поділяють, за Браве, на чотири основних типи:

- примітивні ( $P$ );
- базоцентровані ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ );
- об'ємноцентровані ( $I$ );
- гранецентровані ( $F$ ) [1].

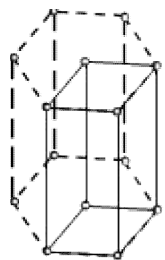
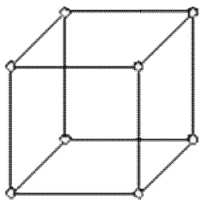
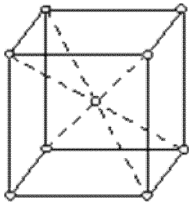
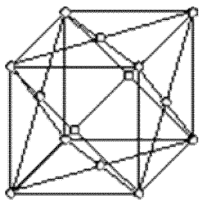
Примітивні комірки, що мають вузли лише у вершинах комірки, характерні для усіх сингоній і дають систему координат, яка є найзручнішою для опису структури і властивостей кристала. Однак, у деяких випадках виявляється

зручніше обрати комірку не примітивну. Щоб визначити тип комірки Браве необхідно виявити додаткові трансляції. Перелік усіх комірок Браве і їх розподіл за сингоніями наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Розподіл комірок Браве за сингоніями [1]

Сингонія, осьові одиниці	Типи комірок Браве			
	Примітивна <i>P</i>	Базоцентрована <i>A, B, C</i>	Об'ємноцентрована <i>I</i>	Гранецентрована <i>F</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Триклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Ромбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональна (ромбоедрична) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Усі чотири базові типи комірок Браве зустрічаються лише в ромбічних структурах. Відсутність деяких типів в інших сингоніях обумовлена особливістю симетрії, яка дозволяє вибрати інший тип комірки Браве, що краще задовольняє трьом основним умовам.

Важливою характеристикою елементарної комірки речовини є *число структурних одиниць* (ч. с. о.), тобто кількість атомів, що припадає на одну комірку [1].

Визначаючи числа структурних одиниць необхідно враховувати, що елементарна комірка геометрично представляє собою паралелепіпед, а атоми чи іони – сфери. Тому положення атома в елементарній комірці визначає, яка частина сфери належить вибраній комірці. Якщо розглядати, наприклад, іон хлору в структурі NaCl (рис. 1.1) розташований у вершині елементарної комірки, яка належить до кубічної сингонії, де сходяться одночасно 8 комірок, то одній комірці буде належати лише  $1/8$  частина даного іона. Якщо іон натрію, який знаходиться на ребрі, то він одночасно належить чотирьом коміркам і частка його внеску становить  $1/4$ . Іон хлору розташований на грані елементарної комірки належить

двом коміркам і тому на кожну з них припадає по 1/2 атома. Лише атоми, які знаходяться у середині комірки, повністю належать їй.

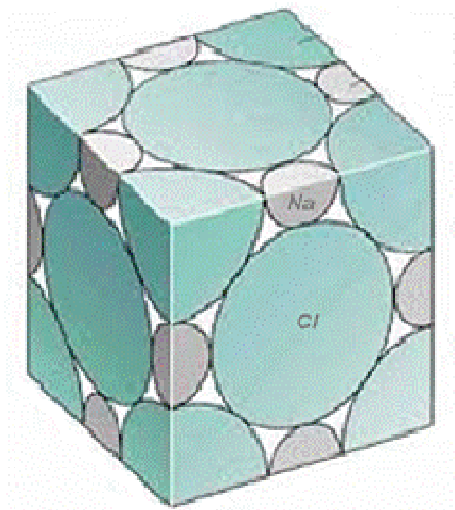


Рисунок 1.1 – Елементарна комірка NaCl

Таким чином, визначаючи числа структурних одиниць необхідно частину внеску кожного атома помножити на їх кількість і результати скласти. Число структурних одиниць, як правило, виражається цілим числом.

*Число формульних одиниць (ч. ф. о.)* – це кількість формул (молекул) даної сполуки, що припадає на одну елементарну комірку, яке визначається через кількість структурних одиниць в елементарній комірці різнорідних атомів, що утворюють сполуку [1].

*Координаційне число* визначає кількість найближчих до атома чи іона, що розглядається, сусідніх однотипних атомів чи іонів кристалічної структури. Якщо центри цих найближчих атомів чи іонів з'єднати прямими лініями, то утворюється *координаційний багатогранник*. Атом, для якого будується координаційний багатогранник, знаходиться у його центрі. Для визначення координаційних чисел і координаційних багатогранників не достатньо елементарної комірки, треба розглядати будову структури в цілому. Координаційним числам у більшості



кристалічних структур відповідають конкретні координаційні багатогранники: 2 – гантель; 3 – трикутник; 4 – тетраедр або тригональна піраміда; 6 – октаедр, тетрагональна діпіраміда або тригональна призма; 8 – куб або тетрагональна призма; 12 – кубооктаедр або гексагональна призма [1].

Форма координаційного багатогранника ніяк не пов'язана із зовнішньою формою кристала і не відповідає їй.

Визначаючи координаційні числа шаруватих структур потрібно враховувати найближчих сусідів у шарі і у сусідніх шарах. Так, у структурі графіту кожний атом у шарі оточений трьома атомами, але їх оточення атомами із сусідніх шарів різне. В одному випадку на найближчій відстані знаходяться 2 атоми, а отже координаційні числа відповідно дорівнюють 3 і 2; у другому – 12, тоді координаційні числа 3 і 12.

Розгляд структур, що складаються з двох або більше типів атомів, потребує визначення координаційних чисел та координаційних багатогранників, як для однойменних атомів, так і для атомів різного типу.

### **Порядок виконання роботи**

1. Використовуючи комп'ютерні або наочні моделі основних типів кристалічних структур виділити і зобразити елементарну комірку.

2. Визначити і записати сингонію та тип комірки Браве.

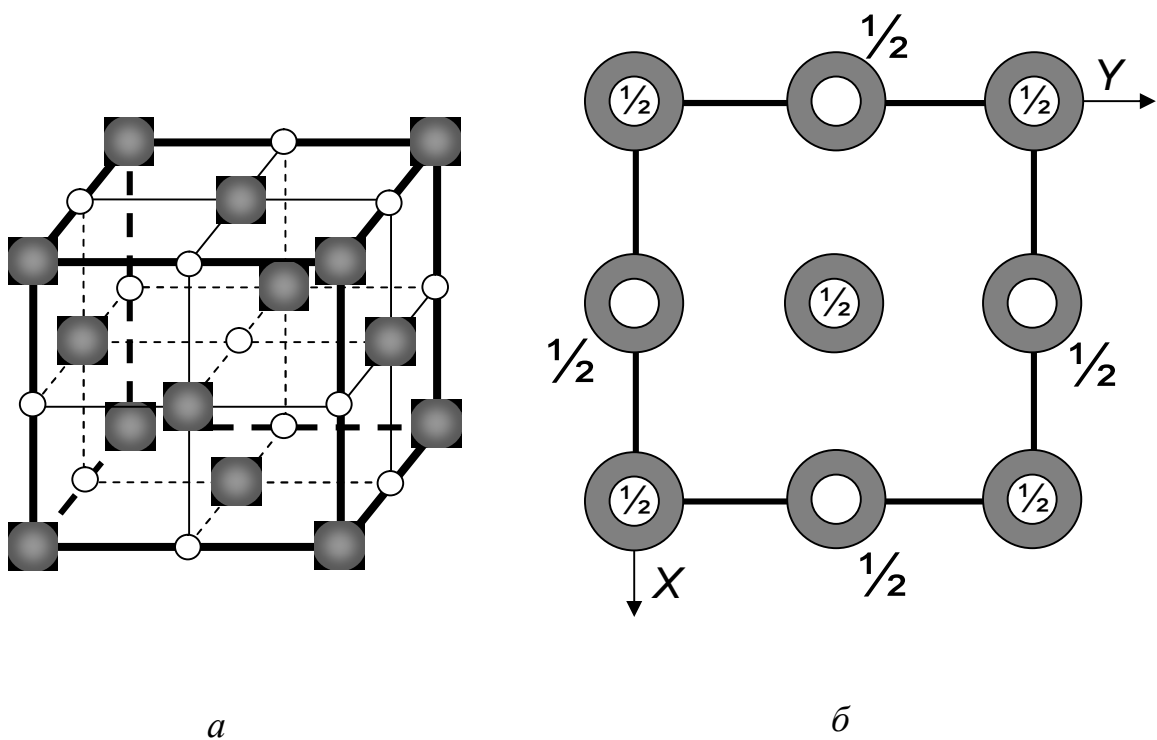
3. Спроекувати елементарну комірку на площину (001).

4. Визначити і записати число структурних одиниць, а для хімічних сполук – числа структурних одиниць для кожного елемента сполуки та число формульних одиниць.

5. Визначити і записати координаційні числа і координаційні багатогранники.

## Приклад виконання завдання

Сульфід свинцю  $\text{PbS}$  є іонною сполукою, в якій аніони сульфура – структуроутворюючі, а катіони плюмбума займають порожнини між ними. Структура  $\text{PbS}$  відноситься до кубічної сингонії, так як  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , елементарна комірка – гранецентрована, бо аніони сульфура знаходяться у вершинах комірки і у центрі кожної грані. Іони плюмбума займають позиції на середині ребер комірки і у її центрі. Елементарну комірку зображено на рисунку 1.2а, проекцію елементарної комірки на площину (001) зображено на рисунку 1.2б.



*a* – елементарна комірка структури  $\text{PbS}$ ;

*б* – проекція на площину (001) елементарної комірки структури  $\text{PbS}$

Рисунок 1.2 – Приклад виконання завдання

Отже

$$\text{ч. с. о.}^{\text{S}} = 1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4;$$

$$\text{ч. с. о.}^{\text{Pb}} = 1/4 \cdot 12 + 1 = 4;$$

$$\text{ч. ф. о.}^{\text{PbS}} = 4\text{S} + 4\text{Pb} = 4\text{PbS}.$$

Так як до сполуки PbS входить два елементи, то необхідно визначити чотири координаційних числа і, відповідно, чотири координаційних багатогранника:

к. ч.  $^{\text{Pb-Pb}} = 12$  – кубооктаедр;

к. ч.  $^{\text{Pb-S}} = 6$  – октаедр;

к. ч.  $^{\text{S-Pb}} = 6$  – октаедр;

к. ч.  $^{\text{S-S}} = 12$  – кубооктаедр.

### Контрольні питання

1. Яких вимог потрібно дотримуватись вибираючи елементарну комірку Браве?
2. Яка із вимог Браве до вибору елементарної комірки є найголовнішою?
3. Чому в триклінній сингонії є тільки примітивна комірка?
4. Що таке число структурних одиниць?
5. Що треба враховувати визначаючи число структурних одиниць?
6. Що таке число формульних одиниць?
7. Як визначається число формульних одиниць?
8. Що таке координаційне число?
9. Скільки треба визначити координаційних чисел для сполуки із трьох елементів?

10. Що таке координаційні багатогранники?

11. Як форма координаційного багатогранника пов'язана із зовнішньою формою кристала?

## **Практична робота № 2**

### **Елементи симетрії кристалічних структур**

*Мета роботи* – навчитися визначати розташування простих і складних елементів симетрії в елементарній комірці кристалічної структури.

#### **Теоретичні відомості**

Основною властивістю будови кристалічної структури є періодичне і закономірне розташування елементарних частинок у просторі. Просторова ґратниця дозволяє відтворити цю закономірність у вигляді геометричної схеми, побудованої на трьох не компланарних векторах – елементарних трансляціях. Але трансляція є не тільки найкоротшою із можливих відстаней між однаковими точками в структурі, а й елементом симетрії, якому відповідає симетричне перетворення (операція) *перенос на величину трансляції* [1]. Взаємодія операції трансляції із дзеркальним відображенням або із обертанням на певний кут призводить до утворення складних елементів симетрії (другого роду): площин ковзного відображення та гвинтових осей, які властиві виключно кристалічним структурам.

Отже, в кристалічних структурах кількість елементів симетрії суттєво збільшується у порівнянні із кристалічними багатогранниками, тому, що окрім площин дзеркального відображення та поворотних й інверсійних осей симетрії, в них мають місце площини ковзного відображення та гвинтові осі симетрії.

*Площини ковзного відображення*, як було сказано вище, утворюються в результаті послідовно виконаних операцій симетрії – дзеркального відображення

та трансляційного переносу вздовж площини. В залежності від частини періоду трансляції, на величину якої відбувається перенесення, площини ковзного відображення поділяють на такі типи:

- типу  $a, b, c$ ;
- типу  $n$  (кліноплощини);
- типу  $d$  (алмазні) [1].

Площини ковзного відображення типу  $a, b, c$  входять до першої групи площин, для яких ковзання відбувається на  $1/2$  трансляції. В залежності від того, вздовж якої осі координат  $OX, OY$  чи  $OZ$  відбувається ковзання, тобто на  $a/2, b/2$  чи  $c/2$ , площини позначають як  $a, b$  чи  $c$ , відповідно. Умовним позначенням площин ковзного відображення типу  $a$  і  $b$  є штрихова лінія, а площин типу  $c$  – точкова лінія (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Умовні позначення площин ковзного відображення [1]

№	Назва площини	Компонент ковзання в долях основних трансляцій						Умовні позначення площин, перпендикулярних до площини проекції
		$a/2$	$b/2$	$c/2$	$a/4$	$b/4$	$c/4$	
1	$a$	+						— — — — —
2	$b$		+					
3	$c$			+				
4	$n$	+	+					.....
5	$n$	+		+				
6	$n$		+	+				
7	$n$	+	+	+				
8	$d$				+	+		— . — . —
9	$d$				+		+	
10	$d$					+	+	
11	$d$				+	+	+	

Цей тип площин можна знайти в структурах, що мають гранецентровані елементарні комірки, наприклад, структура  $\gamma$ -заліза, проекцію якої на площину (001) зображено на рисунку 2.1. Атом заліза 1 суміститься з іншим атомом заліза 3, якщо його відобразити в площині  $a$  і перемістити 2 уздовж цієї площини на половину трансляції  $a/2$  вздовж осі  $OX$ . Аналогічно діє площина  $b$  (рис. 2.1).

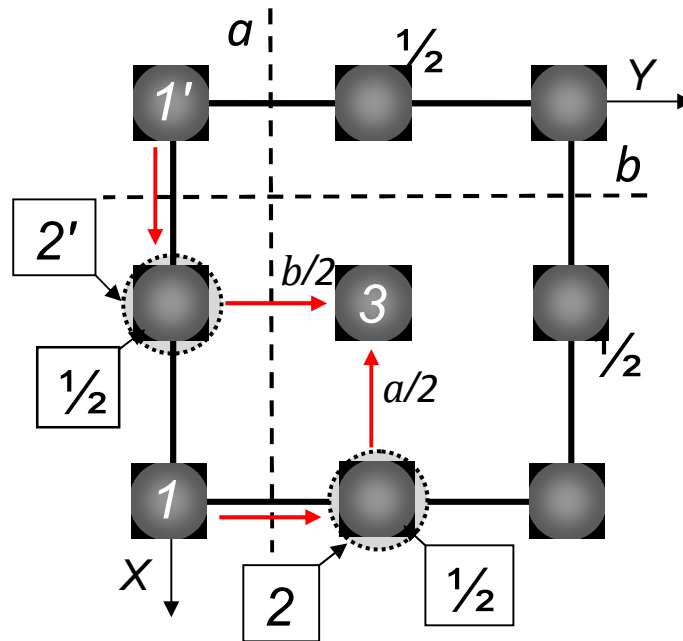


Рисунок 2.1 – Дія площин ковзного відображення типу  $a$  і  $b$

Ще одна площина ковзного відображення типу  $c$  – перпендикулярна площині креслення, і ковзання в ній відбувається уздовж осі  $OZ$  (рис. 2.2).

До другої групи відносяться площини ковзного відображення типу  $n$  і  $d$ , які мають по дві або три складові ковзання.

Площини ковзного відображення типу  $n$  мають компоненту ковзання направлену вздовж діагоналі паралелограма, побудованого на елементарних трансляціях, що лежать у цій площині, і дорівнює  $1/2$  довжини діагоналі (рис. 2.3).

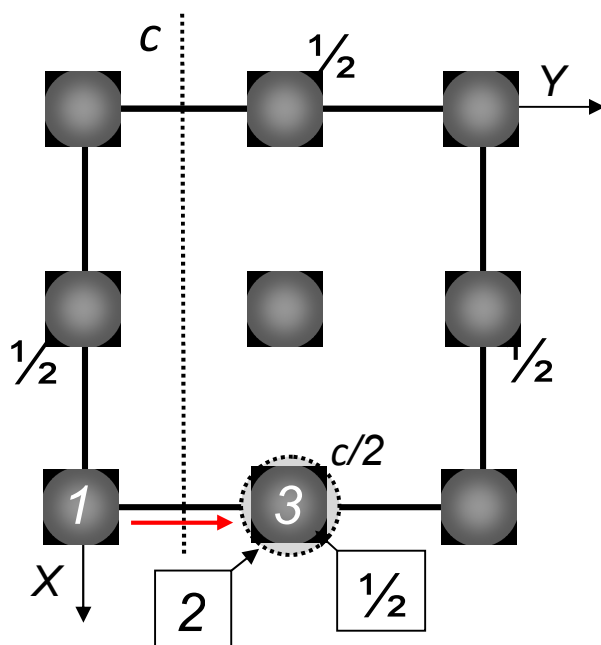


Рисунок 2.2 – Дія площини ковзного відображення типу  $c$

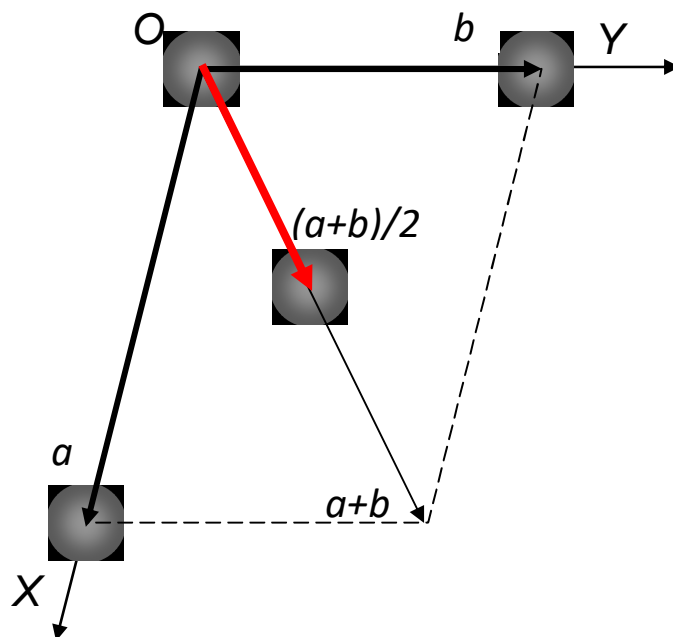


Рисунок 2.3 – Компонента ковзання площини ковзного відображення типу  $n$

Діагональ утворює косий кут з координатними осями. Звідси і назва таких площин ковзного відображення – *кліноплощини*. Умовним позначенням площин типу  $n$  є штрих-пунктирна лінія (табл. 2.1).

Площини типу  $n$  зустрічаються в об'ємноцентрованій кубічній ґратці, наприклад, в комірці  $\alpha$ -заліза. Її проекція на площину (001) зображена на рисунку 2.4. Атоми, що знаходяться у вершинах комірки, будуть знаходитись у площині проекції, а атом у центрі комірки – над площиною проекції на відстані  $c/2$ . Атом 1 можна сумістити з атомом 3, якщо атом 1 відобразити в площині  $n$ , що знаходиться від нього на чверть трансляції ( $a/4$ ) і потім 2 перемістити уздовж цієї площини на величину ковзання, що дорівнює  $(a + c) / 2$  або ж  $(b + c) / 2$ .

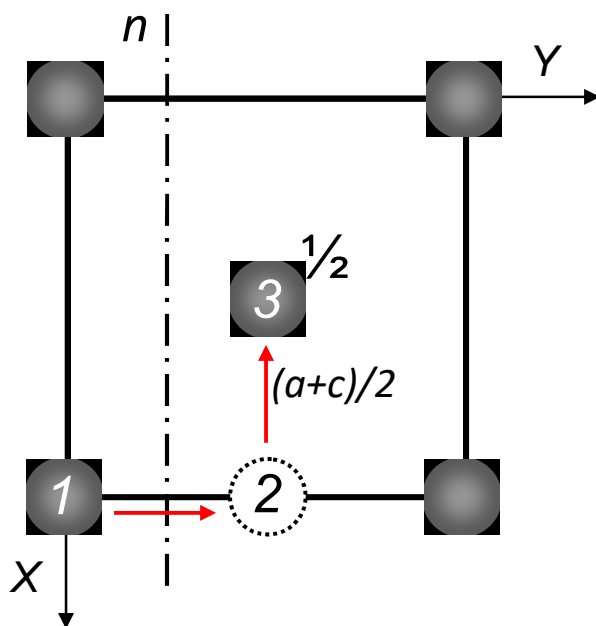


Рисунок 2.4 – Дія площини ковзного відображення типу  $n$

Площини ковзного відображення типу  $d$  мають назву “алмазні” (рис. 2.5). Вони характерні для гранецентрованих ґраток і проходять паралельно граням елементарної комірки посередині між сусідніми вертикальними атомними



площинами. Складові ковзання для цього типу площин складають  $(a + c) / 4$ ,  $(b + c) / 4$  і  $(a + b) / 4$ . Умовним позначенням площин типу  $d$  є штрих-пунктирна лінія зі стрілкою, що вказує напрямок руху (табл. 2.1).

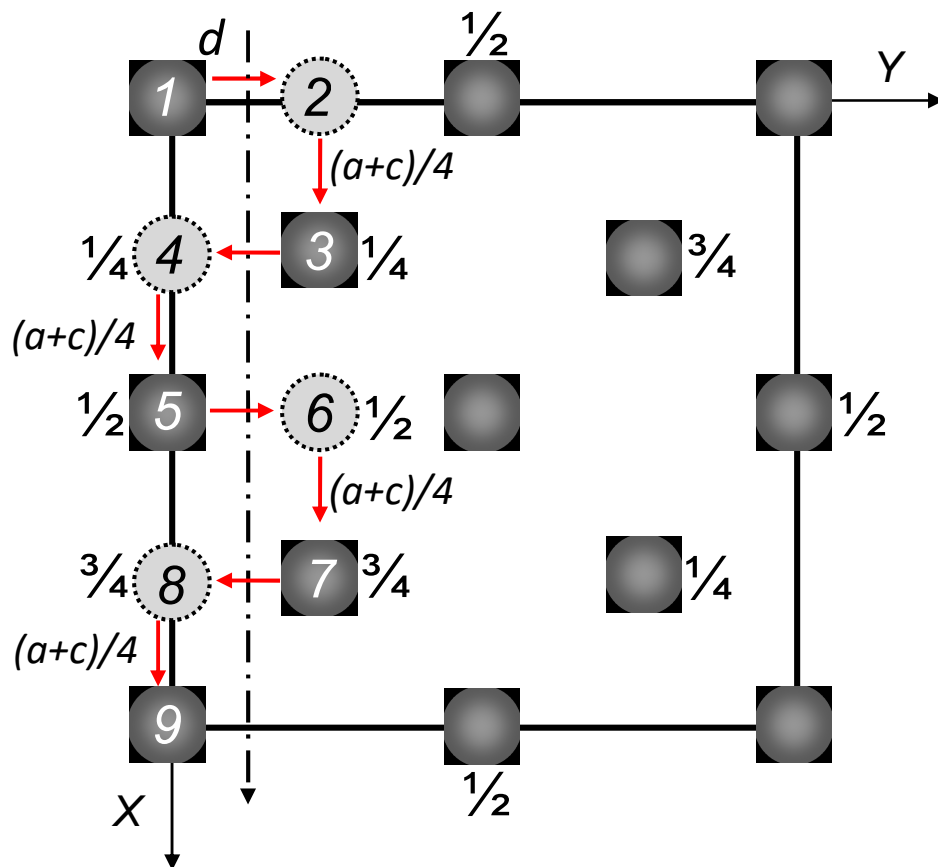


Рисунок 2.5 – Дія площини ковзного відображення типу  $d$

Гвинтові осі симетрії утворюються в результаті послідовно виконаних операцій симетрії – повороту на певний елементарний кут  $\alpha$  та трансляційного переносу вздовж осі [1]. В залежності від частини періоду трансляції, на величину якої відбувається перенесення, гвинтові осі симетрії бувають другого, третього, четвертого та шостого порядків.

Розрізняють *праві* та *ліві гвинтові осі*. У випадку *правої гвинтової осі* переміщення вздовж осі спряжене із обертанням за годинниковою стрілкою, а у випадку *лівої* – проти годинникової стрілки.

Гвинтові осі симетрії позначають міжнародним символом, який складається з двох цифр, наприклад  $4_1$ . Велика цифра вказує порядок осі. Частка від ділення цифри, яка стоїть в індексі (1), на велику (4), тобто  $1/4$ , дає величину переносу вздовж осі, виражену через елементарну трансляцію на цій осі. Вектор переносу ще називають *ходом гвинтової осі*. Деякі гвинтові осі є еквівалентними. Наприклад, гвинтові осі четвертого порядку, які зустрічаються в гранецентрованій комірці алмаза (рис. 2.6). Права вісь  $4_3$  еквівалентна лівій осі  $4_1$ , так само як ліва  $4_3$  – правій  $4_1$ .

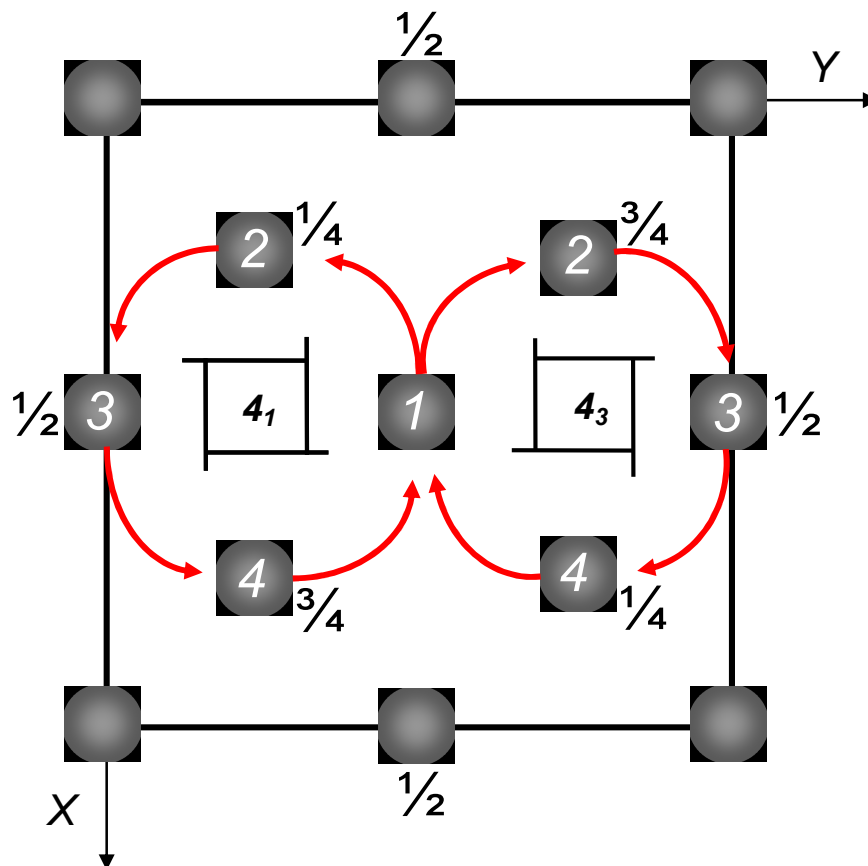


Рисунок 2.6 – Дія еквівалентних гвинтових осей четвертого порядку

В структурах, що мають щільноупаковані гексагональні ґратниці (магній, вюрцит) зустрічаються гвинтові осі  $6_3$  із ходом  $3/6 = 1/2t$ , які є нейтральними: поворот за або проти годинникової стрілки приводить до однакового результату (рис. 2.7). Одночасно вісь  $6_3$  є поворотною віссю 3 (але не навпаки!).

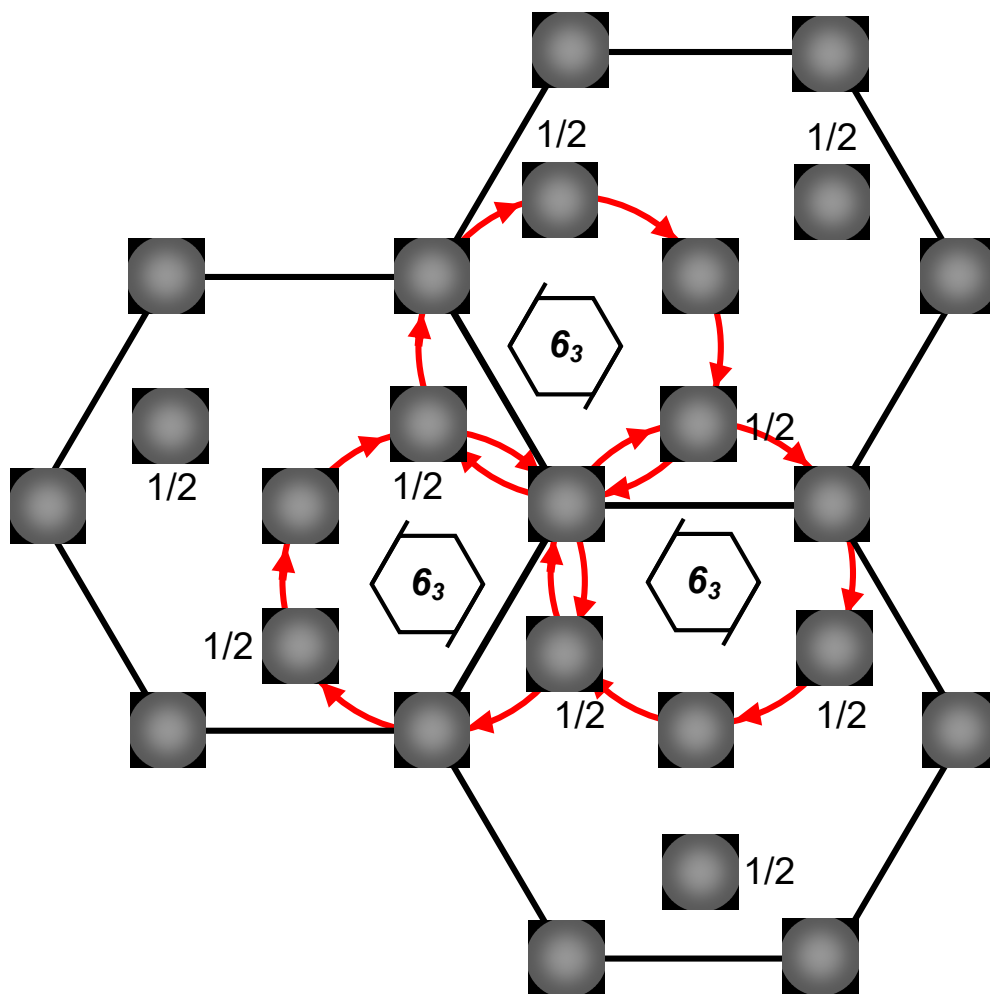

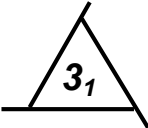
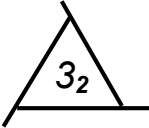

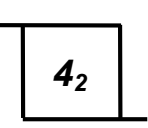
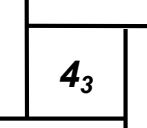
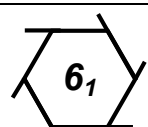
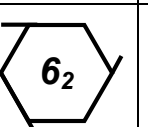
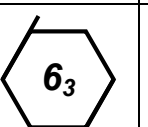
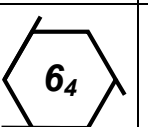
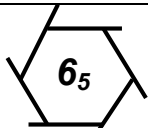


Рисунок 2.7 – Дія гвинтової осі шостого порядку  $6_3$

Умовні позначення гвинтових осей наведені в таблиці 2.2, з якої видно, що деякі осі можуть мати однакові складові ковзання, проте відрізнятись елементарними кутами повороту.

*Увага! Наявні елементи симетрії повинні бути дійсними для усіх сортів атомів, з яких складається сполука.*

Таблиця 2.2 – Умовні позначення та величини ходу гвинтових осей симетрії

Порядок осі	Компонент ковзання в долях трансляції						
	1/6	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4	5/6
другий							
третій							
четвертий							
шостий							

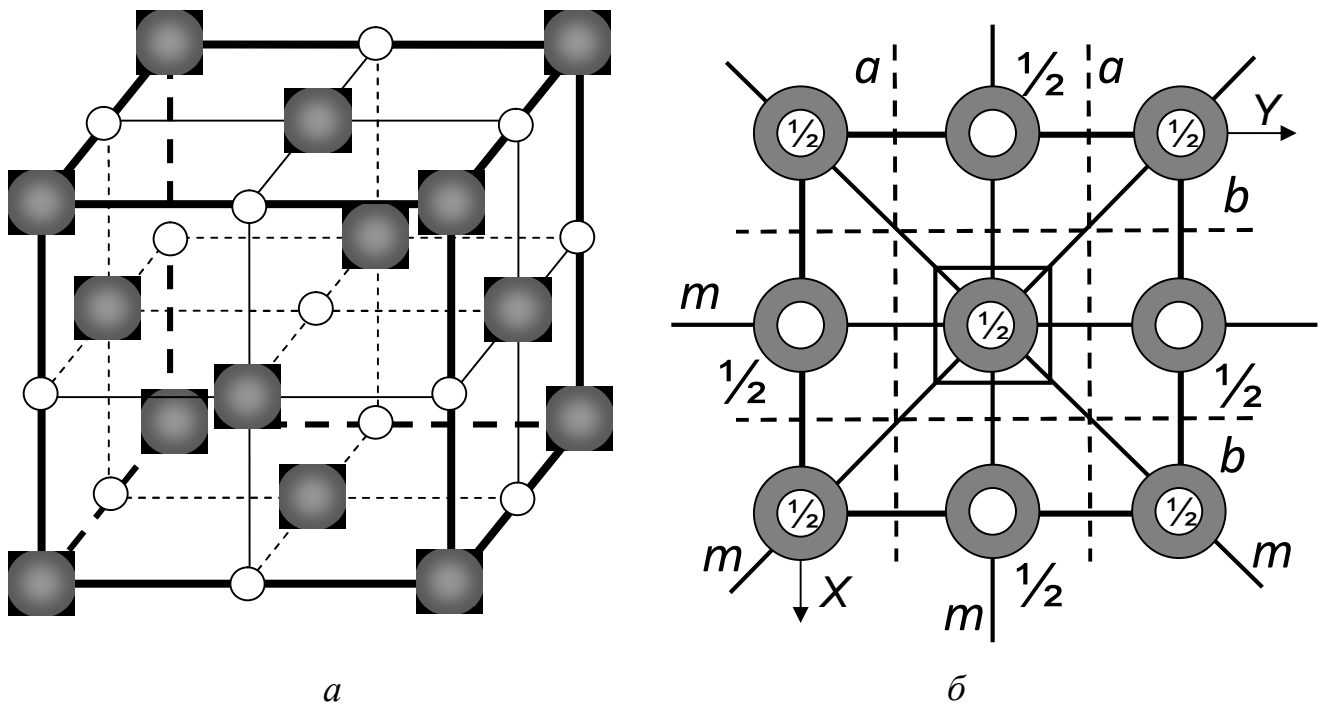
### Порядок виконання роботи

1. Використовуючи комп'ютерні або наочні моделі основних типів кристалічних структур виділити і зобразити елементарну комірку.
2. Визначити і записати сингонію та тип комірки Браве.
3. Спроектувати елементарну комірку на площину (001).
4. Проаналізувавши розташування атомів простої речовини або атомів (іонів) елементів сполуки визначити і зобразити на проекції положення наявних елементів симетрії перпендикулярних до площини проекції у такій послідовності:
  - площини дзеркального відображення;
  - площини ковзного відображення;
  - поворотні осі симетрії;
  - інверсійні осі симетрії;
  - гвинтові осі симетрії.

5. Зробити висновок щодо того, атоми (іони) якого сорту складають елементарну комірку і входять до неї, які положення займають в ній і як це впливає на те, які елементи симетрії властиві даній кристалічній структурі.

### Приклад виконання завдання

Сульфід свинцю  $\text{PbS}$  є іонною сполукою, в якій аніони сульфура – структуроутворюючі, а катіони плюмбума займають порожнини між ними. Структура  $\text{PbS}$  відноситься до кубічної сингонії, так як  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , елементарна комірка – гранецентрована, бо аніони сульфуру знаходяться у вершинах комірки і у центрі кожної грані. Елементарну комірку зображено на рисунку 2.8а, проекцію елементарної комірки на площину (001) та елементи симетрії зображено на рисунку 2.8б.



*a* – елементарна комірки структури  $\text{PbS}$ ; *б* – проекція на площину (001)

елементарної комірки структури  $\text{PbS}$  та елементи симетрії

Рисунок 2.8 – Приклад виконання завдання

## Контрольні запитання

1. Які елементи симетрії властиві кристалічним структурам?
2. Які типи площин ковзного відображення властиві гранецентрованим коміркам?
3. Які типи площин ковзного відображення властиві об'ємноцентрованим коміркам?
4. Для яких типів елементарних комірок характерними є площини ковзного відображення типу  $d$ ?
5. Яким чином можна визначити хід гвинтової осі симетрії?
6. Що означає “нейтральна гвинтова вісь симетрії”?
7. Яких порядків гвинтові осі є еквівалентними?

## Практична робота № 3

### Просторові групи симетрії кристалічних структур

*Мета роботи* – навчитися записувати міжнародний символ просторової групи симетрії кристалічних структур.

### Теоретичні відомості

*Просторовою групою симетрії* називається сукупність усіх можливих елементів симетрії кристалічної структури. Усі можливі комбінації елементів симетрії кристалічних структур було математично виведено одночасно і незалежно один від одного Є. С. Федоровим і А. Шенфлісом у 1890–1894 рр. Усього виведено 230 просторових перервних груп симетрії кристалічних структур, які ще називають Федорівськими групами [1]. Однак більшість цих груп не мають представників серед вивчених кристалічних структур.

Кожній точковій групі (класові симетрії кристалічних багатогранників) відповідають кілька просторових груп. Просторові групи симетрії, як і точкові, підрозділяють за сингоніями, для кожної з яких існує свій встановлений порядок запису символу.

Для позначення просторової групи використовують міжнародні символи або символи Шенфліса. Міжнародний (інтернаціональний) символ просторової групи складений так, що за виглядом символу та за допомогою теорем про сполучення елементів симетрії кристалічних структур можна наочно представити усю сукупність операцій симетрії цієї групи (табл. 3.1). У символі просторової групи записують тільки елементи симетрії, що породжують.

Таблиця 3.1 – Правила запису символу просторової групи [1]

Сингонія	Позиція в символі			
	1-а	2-а	3-я	4-а
Триклінна	Тип ґратниці Браве	Наявний елемент симетрії	—	—
Моноклінна		Вісь 2 чи $2_1$ і площина, їй перпендикулярна	—	—
Ромбічна		Площина перпендикулярна чи вісь паралельна		
		осі $OX$	осі $OY$	осі $OZ$
Тригональна і гексагональна		Вісь вищого порядку і площина, їй перпендикулярна	Координатна площина чи вісь	Діагональна площина чи вісь
Тетрагональна				
Кубічна		Координатна площина чи вісь	3	Діагональна площина чи вісь

На першому місці у міжнародному символі просторової групи завжди вказується тип комірки Браве. Тип комірки Браве вказує на набір трансляцій, як основних так і додаткових.

Елементи, що породжують, записують у певній послідовності з урахуванням головних напрямків, характерних для кожної сингонії (табл. 3.2). Порухення порядку запису змінює сутність символу.

Таблиця 3.2 – Головні напрямки в кристалах різних сингоній [2]

Сингонія	Позиція в символі просторової групи			
	1	2	3	4
Кубічна	$P, I, F$	$[001]$	$[111]$	$[110]$
Тетрагональна	$P, I$	$[001]^*$	$[100]$	$[110]$
Гексагональна	$P$	$[0001]^*$	$[11\bar{2}0]$	$[1100]$
Тригональна	$P$	$[0001]^*$	$[11\bar{2}0]$	$[1100]$
Ромбічна	$P, C(A, B), I, F$	$[100]$	$[010]$	$[001]$
Моноклінна	$P, C$	$[010]$	-	-
Триклінна**	$P$	-	-	-

\* У кристалах середньої категорії після символу осі вищого порядку (2-а позиція) під рискою вказують наявну площину симетрії, перпендикулярну осі вищого порядку.

\*\* У символі, окрім типу комірки Браве, вказується лише наявність (або відсутність) центра симетрії.

У записі символу перевагу віддають “простим” елементам симетрії – площинам дзеркального відображення  $m$  та поворотним осям симетрії  $1, 2, 3, 4, 6$ . Якщо ж в одному напрямку є і площини, і осі, то в символі записують площину. Якщо ж дзеркальної площини симетрії немає, то вказується символ площини ковзного відображення ( $a, b, c, n$  або  $d$ ). Якщо на якійсь позиції немає елемента симетрії, то пишуть цифру  $1$  (наприклад,  $P312, P3_112$ ), щоб не змінився порядок запису.

Якщо кристалічна структура має не одну, а кілька осей симетрії вищого порядку різних типів, то перевага надається поворотній осі (за винятком кристалів



тригональної сингонії, де за одночасної наявності  $3$  і  $\bar{3}$  у символі просторової групи вказується інверсійна вісь). За одночасної присутності гвинтової та інверсійної осей симетрії одного порядку перевагу віддають гвинтовій осі (за винятком тригональної сингонії).

У кристалах середньої категорії на другій позиції символу просторової групи симетрії окрім осі вищого порядку вказують за наявності перпендикулярну до неї площину симетрії.

Для структур кубічної сингонії на третій позиції символу просторової групи завжди записують  $3$ , що означає наявність чотирьох поворотних осей третього порядку.

### **Порядок виконання роботи**

1. Використовуючи комп'ютерні або наочні моделі основних типів кристалічних структур виділити і зобразити елементарну комірку.

2. Визначити і записати сингонію та тип комірки Браве.

3. Спроекувати елементарну комірку на площину (001).

4. Проаналізувавши розташування атомів простої речовини або атомів (іонів) елементів сполуки визначити і зобразити на проекції положення наявних елементів симетрії перпендикулярних до площини проекції у такій послідовності:

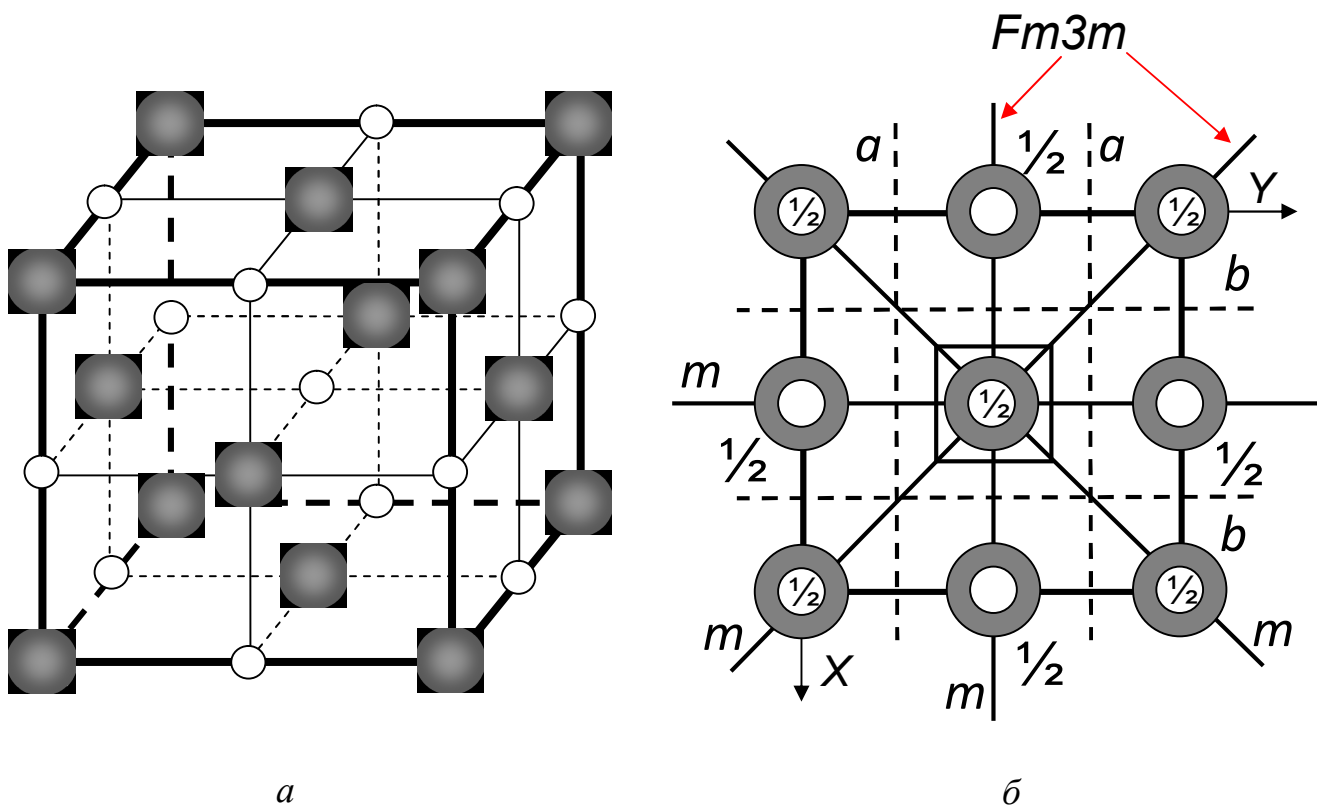
- площини дзеркального відображення;
- площини ковзного відображення;
- поворотні осі симетрії;
- інверсійні осі симетрії;
- гвинтові осі симетрії.

*Увага! Визначаючи характерні елементи симетрії не слід обмежуватись однією елементарною коміркою.*

5. Записати поряд із проекцією міжнародний символ просторової групи, надаючи перевагу “простим” елементам симетрії і стрілками вказати їх розташування на проекції.

### Приклад виконання завдання

Модель структури PbS відноситься до кубічної сингонії, так як  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , елементарна комірка гранецентрована, бо атоми одного типу знаходяться у вершинах комірки і у центрі кожної грані. Елементарну комірку зображено на рисунку 3.1а, проекцію елементарної комірки на площину (001) та елементи симетрії зображено на рисунку 3.1б.



*a* – елементарна комірка структури PbS;

*б* – проекція на площину (001) елементарної комірки структури PbS  
та елементи симетрії

Рисунок 3.1 – Приклад виконання завдання

## Контрольні питання

1. Що таке просторова група симетрії ?
2. Як пов'язані між собою просторові та точкові групи симетрії?
3. Яких правил запису символу просторової групи кристалів кубічної сингонії треба дотримуватись?
4. Яких правил запису символу просторової групи кристалів середньої категорії треба дотримуватись?
5. Яким елементам симетрії віддають перевагу у міжнародному символі просторової групи?

## Практична робота № 4

### Рентгенівська густина та ретикулярна щільність кристалічних структур

*Мета роботи* – навчитися визначати рентгенівську густину та ретикулярну щільність кристалічних структур.

### Теоретичні відомості

*Рентгенівська густина* є теоретичною густиною ідеального кристала, який немає структурних дефектів [2]. Вона розраховується як відношення маси усіх структурних одиниць, що входять до елементарної комірки, до її об'єму, який обчислюється за даними рентгеноструктурного аналізу. Отже одиницями виміру рентгенівської густини є  $\left[ \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right]$ .

Обчислюють рентгенівську густину  $\gamma_p$  за формулою

$$\gamma_p = \frac{n \cdot M}{N_A \cdot V}, \quad (4.1)$$

де  $n$  – число структурних одиниць для простих речовин або формульних одиниць для сполуки;

$M$  – атомна або молекулярна маса речовини або сполуки, г/моль;

$N_A$  – стала Авогадро,  $6,02 \cdot 10^{+23}$  моль $^{-1}$ ;

$V$  – об'єм елементарної комірки, см $^3$  (враховуючи, що  $1 \text{ \AA}^3 = 10^{-30} \text{ м}^3$ ).

Формули для розрахунку об'ємів комірок наведено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Формули розрахунку об'ємів елементарних комірок [2]

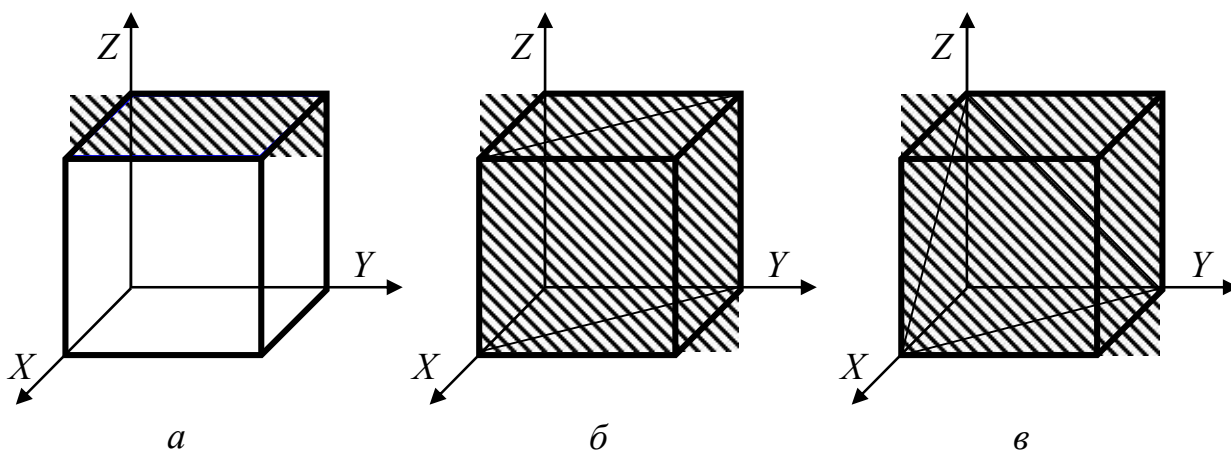
Сингонія	Формула
Кубічна	$a^3$
Тетрагональна	$a^2 \cdot c$
Тригональна	$a \cdot \sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2 \cos^2 \alpha}$
Гексагональна	$0,86 \cdot a^2 \cdot c$

І так як рентгенівська густина не залежить від порушень кристалічної структури реальної речовини (пори, вакансії, дислокації тощо), то вона може бути використана як еталонна. Так, якщо, наприклад, пікнометрична густина (експериментальна) більша за розраховану рентгенівську густину, то це вказує, на те, що в кристалі є міжвузлові дефекти або дефекти заміщення легкого атома важким. Збільшення густини зі збільшенням відхилення від стехіометрії вказує на присутність міжвузлових атомів або заміщення легких атомів важкими.

Якщо навпаки – пікнометрична густина менша за рентгенівську – наявність вакансій або заміщення важких атомів легкими. Про наявність порожнин і тріщин свідчитиме аномально мала величина пікнометричної густини [3].

*Ретикулярна щільність* атомної площини визначається, як кількість структурних одиниць, що припадає на одиницю площі площини ( $hkl$ ) кристалічної структури [1].

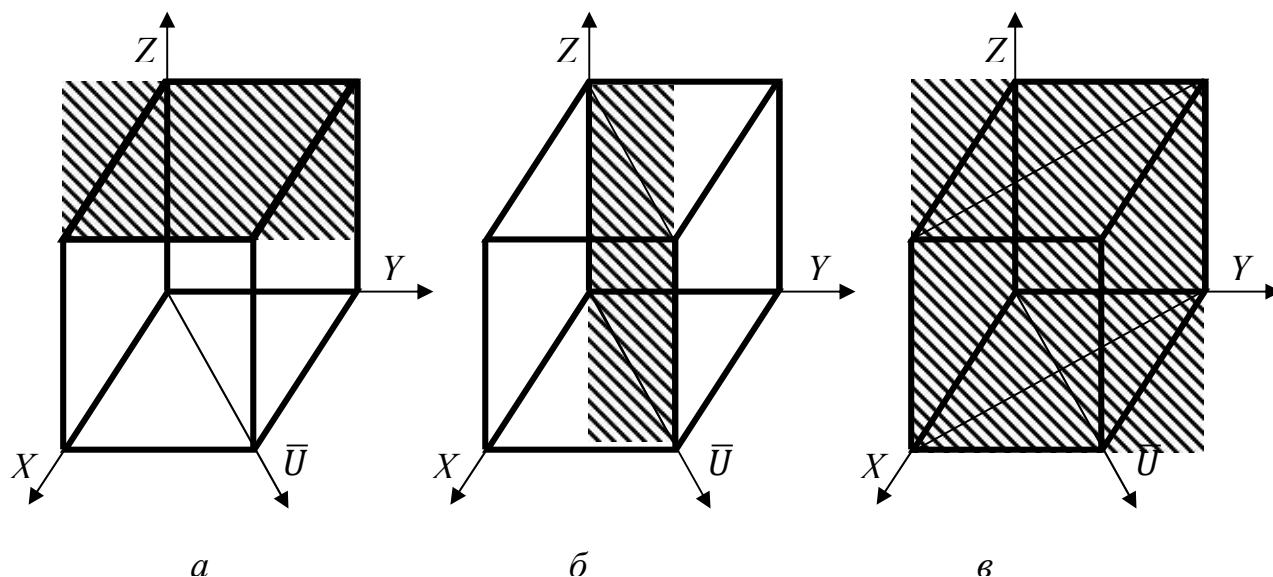
У реальному кристалі утворення грані залежить від умов росту, від її ретикулярної щільності. На поверхні кристала утворюються і ростуть переважно грані з найбільшими значеннями ретикулярної щільності, які відповідно до закону Браве мають прості символи і найменшу швидкість росту [1]. Тому, ретикулярну щільність в кристалах визначають для певних кристалографічних площин. Так, для кристалів кубічної сингонії для площин (001), (110) та (111) (рис. 4.1), гексагональної – (0001), (1100), (11 $\bar{2}$ 0) (рис.4.2).



$a - (001)$ ;  $б - (110)$ ;  $в - (111)$

Рисунок 4.1 – Кристалографічні площини в кристалах кубічної сингонії для визначення ретикулярної щільності

Для обчислення ретикулярної щільності грані необхідно виділити цю грань у кристалічній структурі, визначити площу  $S$  її поверхні і кількість атомів (структурних одиниць)  $n$ , що припадають на цю площину (табл. 4.3). Розділивши число атомів на площу поверхні  $n / S$ , отримаємо ретикулярну щільність в  $\text{\AA}^{-2}$ .



$$a - (0001); б - (\bar{1}100); в - (11\bar{2}0)$$

Рисунок 4.2 – Кристалографічні площини в кристалах гексагональної сингонії  
для визначення ретикулярної щільності

### Порядок виконання роботи

1. Використовуючи тривимірні комп'ютерні або наочні моделі основних типів кристалічних структур виділити і зобразити елементарну комірку (рис. 4.3).
2. Визначити і записати сингонію та тип комірки Браве.
3. Використовуючи значення ч. с. о. або ч. ф. о. визначених в практичній роботі № 1 та параметрів комірок з таблиці 4.2 розрахувати рентгенівську густину за формулою (4.1) для визначеної викладачем простої речовини або сполуки.
4. Виділити в елементарній комірці та зобразити відповідні кристалографічні площини.
5. На кожній кристалографічній площині для кожного елемента розрахувати значення ретикулярної щільності, для чого спочатку визначити:

- кількість структурних одиниць кожного елемента, що припадає на площину;
- площу площини.

6. Зробити висновок щодо того, якому елементу на якій кристалографічній площині відповідає найбільша ретикулярна щільність.

### Приклад виконання завдання

Сульфід свинцю PbS є іонною сполукою, в якій аніони сульфура – структуроутворюючі, а катіони плюмбума займають порожнини між ними. Структура PbS відноситься до кубічної сингонії, так як  $a = b = c = 5,936 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , елементарна комірка – гранецентрована, бо аніони сульфура знаходяться у вершинах комірки і у центрі кожної грані. Елементарну комірку зображено на рисунку 4.3.

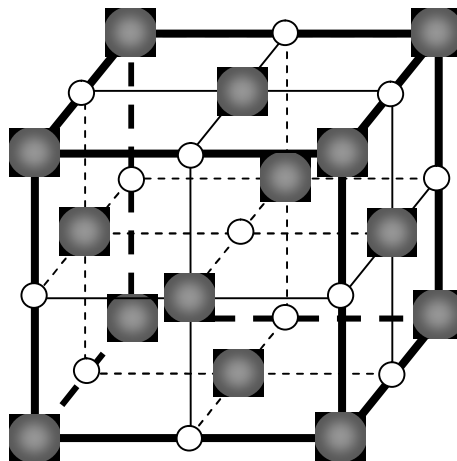


Рисунок 4.3 – Елементарна комірка PbS

Таблиця 4.2 – Параметри елементарних комірок

№	Назва	Параметри комірки, Å		Література
		$a$	$c$	
1	$\alpha$ -залізо	2,87	–	[4]
2	$\gamma$ - залізо	3,65	–	[4]
3	Вольфрам	3,165	–	[4]
4	Мідь	3,615	–	[4]
5	Алмаз	3,5667	–	[4]
6	Германій	5,657	–	[4]
7	Магній	3,21	5,21	[4]
8	Цинк	2,66	4,55	[4]
9	CsCl	4,115	–	[5]
10	NaCl	4,32	–	[5]
11	Cu <sub>2</sub> O	4,27	–	[5]
12	CaF <sub>2</sub>	5,4625	–	[5]
13	ZnS сфалерит	5,43	–	[5]
14	ZnS вюрцит	3,823	6,261	[5]
15	CaTiO <sub>3</sub>	3,905	–	[5]

Рентгенівську густину PbS розраховуємо за формулою (4.1), для чого знаходимо:

- число формульних одиниць  $n = 4$ ;
- молекулярна маса  $M = 207,2 + 32,1 = 239,3$  г/моль;
- стала Авогадро  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;
- об'єм кубічної елементарної комірки  $V = a^3 = 209,16 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>.

Тоді

$$\gamma_p = \frac{4 \cdot 239,3}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 209,16 \cdot 10^{-24}} = 7,6 \left[ \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right].$$



Ретикулярну щільність для кубічної сингонії визначають для кристалографічних площин (001), (110) та (111), форма яких і розташування на них структурних одиниць для PbS представлено у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Приклад виконання завдання

Символ площини	(001)		(110)		(111)	
Вид площини						
Елемент	Pb	S	Pb	S	Pb	S
$n$	$1/2 \cdot 4 = 2$	$1/4 \cdot 4 + 1 = 2$	$1/2 \cdot 2 + 1 = 2$	$1/4 \cdot 4 + 1/2 \cdot 2 = 2$	–	$1/6 \cdot 3 + 1/2 \cdot 3 = 2$
$S$	$a^2$		$a^2 \sqrt{2}$		$a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$	
Формула $\gamma_{\text{рет}}$	$2/a^2$	$2/a^2$	$\sqrt{2}/a^2$	$\sqrt{2}/a^2$	–	$4/a^2 \sqrt{3}$
$\gamma_{\text{рет}}, \text{\AA}^{-2}$	0,057	0,057	0,0401	0,0401	–	0,0655

**Висновок:** Найщільніше упакування атомів сульфура спостерігається для кристалографічної площини (111), атомів плюмбума – (100).

### Контрольні питання

1. Чому рентгенівську густину використовують як еталонну?
2. Як визначається число структурних і число формульних одиниць?

3. Що називається ретикулярною щільністю?
4. Для чого потрібне знання ретикулярної щільності?
5. Для яких кристалографічних площин кубічної сингонії визначається ретикулярна щільність?
6. Для яких кристалографічних площин гексагональної сингонії визначається ретикулярна щільність?
7. Які одиниці вимірювання рентгенівської густини і ретикулярної щільності?

## **Практична робота № 5**

### **Опис кристалічних структур тугоплавких сполук**

*Мета роботи* – навчитися зображувати структури тугоплавких сполук за наявними літературними даними щодо просторової групи, структурного типу та геометричних параметрів елементарної комірки.

### **Теоретичні відомості**

Сполуки перехідних металів з неметалами, такі як бориди, карбід, нітриди, тощо, відносять до тугоплавких. Але сучасний погляд на ці сполуки враховує не стільки наявність високої температури плавлення, скільки – комплексу властивостей, що переважно обумовлюються складом сполуки та характером хімічного зв'язку між її компонентами.

На склад сполуки впливає валентність, електронна концентрація, розміри атомів тощо. В залежності від положення металів у періодичній системі відбувається неперервна і систематична зміна структури і властивостей, як самих перехідних металів, так і їх сполук.

Утворення хімічного зв'язку супроводжується зміною станів усіх електронів, особливо валентних. Так ознакою реалізації ковалентного зв'язку під час утворення кристалу є сильна локалізація валентних електронів, тобто висока статистична вага наполовину заповнених електронних станів. Чим більша енергетична стійкість конфігурацій, тим сильніший ковалентний зв'язок. Металевий тип зв'язку обумовлений колективізованими електронами, іонний – максимальною статистичною вагою найстабільніших  $s^2p^6$ -конфігурацій компонентів сполуки. Характер зв'язку накладає певні вимоги на геометрію структури – тип симетрії кристалічної ґратниці, що є однією із найважливіших характеристик твердого тіла, яка пов'язана із комплексом фізико-хімічних властивостей. Зміна симетрії супроводжується зміною таких фізичних властивостей твердого тіла, як густина, питома теплоємність, провідність, магнетизм, твердість, границя міцності, пластичність [6].

Тугоплавкі сполуки перехідних металів з неметалами мають дуже різноманітні склади і структурні типи. Більшість тугоплавких сполук відносяться до фаз проникнення (старі впровадження), для яких справджується правило Хеґга.

Так перехідні метали IV-VI груп з карбоном та нітроген утворюють типові фази проникнення із простими структурами, що не виділяються різноманіттям структурних типів. Для монокарбідів та мононітридів характерні структури із ГЦК елементарною коміркою, упакування частинок в якій є найщільнішим. Субкарбідам та субнітридам властиві або прості, або щільноупаковані гексагональні структури.

Але з бором та силіцієм перехідні метали IV-VI груп утворюють фази, які за розмірним фактором вже не є фазами проникнення і структури, що утворюються, у більшості випадків, відносяться або до шаруватих, або до складних із низькою симетрією. Бори́ди і силіциди виділяються тим, що між атомами неметалу в них утворюються безпосередні міцні ковалентні зв'язки, які приводять до утворення

структурних елементів з атомів бору та силіцію тим складніших, чим більший вміст неметалу у сполуці і, чим гіршим донором є метал-партнер. Наслідком ускладнення структурних елементів є збільшення долі ковалентного зв'язку і, відповідно, підвищення рівня властивостей, пов'язаних з цим [7].

Тому знання кристалографічних і кристалохімічних особливостей тугоплавких сполук дозволяють, багато в чому, зрозуміти їх природу і пояснити їх унікальні властивості – високу температуру плавлення, твердість, жароміцність.

### **Порядок виконання роботи**

1. Використовуючи дані таблиці 5.1 зобразити елементарну комірку кристалічної структури тугоплавкої сполуки.
2. Записати сингонію та тип комірки Браве.
3. Визначити число формульних одиниць сполуки.
4. Розрахувати рентгенівську густину за формулою 4.1.
5. Виділити в елементарній комірці та зобразити відповідні кристалографічні площини.
6. На кожній кристалографічній площині для кожного елемента розрахувати значення ретикулярної щільності, для чого спочатку визначити:
  - кількість структурних одиниць кожного елемента, що припадає на площину;
  - площу площини.
7. Зробити висновок щодо того, чи належить дана структура до найщільніше упакованих.

### **Контрольні питання**

1. За якими ознаками сполуки відносять до “фази проникнення”?
2. Поясніть сутність правила Хейга.

3. Поясніть різниці між поняттями “фаза проникнення” та “твердий розчин проникнення”.
4. Які елементи періодичної системи утворюють тугоплавкі сполуки?
5. Які види зв’язку виникають у тугоплавких сполуках?
6. Які кристалографічних особливості структур боридів і силіцидів?
7. Який параметр кристалічної структури характеризує її найщільніше упакування?

Таблиця 5.1 – Кристалічна структура тугоплавких сполук [8]

№	Фаза	Сингонія	Номер, формула просторової групи [9]	Структурний тип	Параметри комірки, Å	
					<i>a</i>	<i>c</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
1	TiC	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,317	
2	ZrC	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,682	
3	HfC	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,639	
4	V <sub>2</sub> C	Гексагональна	194, $P6_3/mmc$	Mo <sub>2</sub> C	2,884	4,587
5	VC	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,118	
6	Nb <sub>2</sub> C	Гексагональна	194, $P6_3/mmc$	Mo <sub>2</sub> C	3,126	4,965
7	NbC	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,433	
8	Ta <sub>2</sub> C	Гексагональна	194, $P6_3/mmc$	Mo <sub>2</sub> C	3,101	4,933
9	TaC	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,41	
10	γ-MoC	Гексагональна	187, $P\bar{6}m2$	WC	2,898	2,809
11	Mo <sub>2</sub> C	Гексагональна	194, $P6_3/mmc$	Mo <sub>2</sub> C	2,997	4,727
12	β-WC <sub>1-x</sub>	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,222	
13	WC	Гексагональна	187, $P\bar{6}m2$	WC	2,906	2,837
14	α-W <sub>2</sub> C	Гексагональна	194, $P6_3/mmc$	Mo <sub>2</sub> C	3,001	4,736

Продовження таблиці 5.1

1	2	3	4	5	6	7
15	LaN	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	5,3	
16	$\beta$ -Ti <sub>2</sub> N	Тетрагональна	136, $P4_2/mnm$	TiO <sub>2</sub>	4,946	3,03
17	TiN	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,249	
18	ZrN	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,537	
19	HfN	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,5	
20	VN	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,136	
21	Nb <sub>2</sub> N	Гексагональна	186, $P6_3mc$	ZnS	3,056	4,995
22	NbN	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,392	
23	Ta <sub>2</sub> N	Гексагональна	186, $P6_3mc$	ZnS	3,042	4,909
24	TaN	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,4344	
25	CrN	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,148	
26	Mo <sub>2</sub> N	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,168	
27	MoN	Гексагональна	187, $P\bar{6}m2$	WC	5,725	5,608
28	W <sub>2</sub> N	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	NaCl	4,128	
29	WN	Гексагональна	187, $P\bar{6}m2$	WC	2,893	2,826
30	ScB <sub>2</sub>	Гексагональна	191, $P6/mmm$	AlB <sub>2</sub>	3,146	3,517
31	ScB <sub>4</sub>	Тетрагональна	127, $P4/mbm$	UB <sub>4</sub>	7,7	3,64
32	ScB <sub>6</sub>	Кубічна	221, $Pm\bar{3}m$	CaB <sub>6</sub>	4,435	
33	LaB <sub>6</sub>	Кубічна	221, $Pm\bar{3}m$	CaB <sub>6</sub>	4,156	
34	TbB <sub>12</sub>	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	UB <sub>12</sub>	7,501	
35	TiB	Ромбічна	62, $Pnma$	FeB	$a = 6,12$ $b = 3,06$	4,56
36	TiB <sub>2</sub>	Гексагональна	191, $P6/mmm$	AlB <sub>2</sub>	3,026	3,213
37	ZrB <sub>2</sub>	Гексагональна	191, $P6/mmm$	AlB <sub>2</sub>	3,168	3,528
38	ZrB <sub>12</sub>	Кубічна	225, $Fm\bar{3}m$	UB <sub>12</sub>	7,408	
39	HfB <sub>2</sub>	Гексагональна	191, $P6/mmm$	AlB <sub>2</sub>	3,141	3,47

Продовження таблиці 5.1

40	VB <sub>2</sub>	Гексагональна	191, $P6/mmm$	AlB <sub>2</sub>	3,001	3,061
41	Ta <sub>2</sub> B	Тетрагональна	140, $I4/mcm$	CuAl <sub>2</sub>	5,778	4,864
42	NbB <sub>2</sub>	Гексагональна	191, $P6/mmm$	AlB <sub>2</sub>	3,089	3,303
43	TaB <sub>2</sub>	Гексагональна	191, $P6/mmm$	AlB <sub>2</sub>	3,078	3,265
44	CrB <sub>2</sub>	Гексагональна	191, $P6/mmm$	AlB <sub>2</sub>	2,97	3,074
45	Mo <sub>2</sub> B	Тетрагональна	140, $I4/mcm$	CuAl <sub>2</sub>	5,544	4,735
46	$\alpha$ -MoB	Тетрагональна	141, $P4_1/amd$	MoB	3,11	16,97
47	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	Тригональна	166, $R\bar{3}m$	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	3,011	20,93
48	MoB <sub>4</sub>	Тетрагональна	127, $P4/mbm$	UB <sub>4</sub>	6,34	4,5
49	$\alpha$ -WB	Тетрагональна	161, $P4_1/amd$	MoB	3,115	16,93
50	$\beta$ -WB	Ромбічна	63, $Cmcm$	CrB	$a = 3,19$ $b = 8,46$	3,07
51	WB <sub>2</sub>	Гексагональна	184, $P6_3/mmc$	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2,983	13,879
52	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	Гексагональна	184, $P6_3/mmc$	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2,982	13,87
53	FeB	Ромбічна	62, $Pnma$	FeB	$a = 2,952$ $b = 4,061$	5,506
54	TiSi	Ромбічна	62, $Pnma$	FeB	$a = 3,638$ $b = 4,997$	6,544
55	TiSi <sub>2</sub>	Ромбічна	70:1, $Fddd$	TiSi <sub>2</sub>	$a = 8,279$ $b = 4,819$	8,568
56	ZrSi <sub>2</sub>	Ромбічна	63, $Cmcm$	ZrSi <sub>2</sub>	$a = 3,72$ $b = 14,76$	3,67
57	Hf <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Тетрагональна	140, $I4/mcm$	CuAl <sub>2</sub>	$a = 6,48$ $b = 5,21$	0,804
58	HfSi <sub>2</sub>	Ромбічна	63, $Cmcm$	ZrSi <sub>2</sub>	$a = 3,69$ $b = 14,46$	3,64
59	VSi <sub>2</sub>	Гексагональна	180, $P6_222$	CrSi <sub>2</sub>	$a = 6,374$ $b = 4,572$	0,718
60	NbSi <sub>2</sub>	Гексагональна	180, $P6_222$	CrSi <sub>2</sub>	$a = 4,803$ $b = 6,604$	0,718

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Кристалографія, кристалохімія та мінералогія [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 132 Матеріалознавство / Л. О. Бірюкович ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 2.832 Кбайт). – К. : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 234 с. – Режим доступу : <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/25313>. – Назва з екрану.
2. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу “Кристалохімія тугоплавких сполук” для студентів матеріалознавчих спеціальностей усіх форм навчання [Текст] / уклад. : Л. О. Бірюкович. – К. : ІВЦ “Видавництво «Політехніка»”, 2005. – 24 с.
3. Мень А. Н. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов / А. Н. Мень, Ю. П. Воробьев, Г. И. Чуфаров ; под ред. А. Н. Мень. – Л. : Химия, 1973. – 224 с.
4. Физико-химические свойства элементов [Текст] : справочник / под ред. чл.-корр. АН УССР Г. В. Самсонова. – К. : Наукова думка, 1965. – 808 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – Изд. 7-е. – Л. : Химия, 1974. – 200 с.
6. Самсонов Г. В. Конфигурационная модель вещества [Текст] / Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко. – К. : Наукова думка, 1971. – 228 с.
7. Бірюкович Л. О. Кристалохімія тугоплавких сполук [Текст] : навч. посіб. / Л. О. Бірюкович. – К. : Центр учбової літератури, 2017. – 112 с.
8. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений [Текст] : справочник / под ред. Косолаповой Т. Я. – М. : Металлургия, 1986. – 928 с.
9. International Tables for Crystallography [Electronic resours] / edited by M. I. Aroyo. – Second online edition, 2016. – Volume A: Space-group symmetry. – Mode of access : <https://it.iucr.org/Ac/itac.pdf>. – Title form the screen.